ABBAUVERSUCHE IN DER KOHLENHYDRATREIHE

ÜBER DIE α-NAPHTHYLISOCYANATVERBINDUNGEN EINIGER PHYSIOLOGISCH WICHTIGER SUBSTANZEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

Von

ELSE HIRSCHBERG
aus Berlin

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der Promotion: 13. August 1910.

Referenten:

Professor Dr. S. Gabriel.
Professor Dr. W. Nernst.

Verlagsbuchhandlung von Julius Springer in Berlin.

I. Abbauversuche in der Kohlenhydratreihe.

Vier Methoden sind bisher bekannt, die den schrittweisen Abbau von Kohlenhydraten gestatten. Das älteste Verfahren ist das von A. Wohl, das in einer Acetylierung der Aldosoxime, deren Überführung in die Nitrile und auf der Abspaltung von Blausäure nebst Essigsäure aus diesen besteht.

Die zweite Methode stammt von O. Ruff und beruht auf der Oxydation der Kohlenhydratmonocarbonsäuren mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ferrisubacetat. Ein drittes Verfahren hat C. Neuberg angegeben, das ebenfalls über die Kohlenhydratmonocarbonsäuren führt und aus diesen eine Abspaltung der Elemente der Ameisensäure mittels Elektrolyse bewirkt; schließlich hat M. Guerbet[1]) mitgeteilt, daß man von dem Mercurisalz der d-Gluconsäure durch einfaches Erwärmen zu dem nächst niedrigeren Aldehydzucker (d-Arabinose) gelangen könne, indem durch das Quecksilbersalz eine intramolekulare Oxydation in dem Sinne:

$$2\,(CH_2OH-[CHOH]_3-CHOH-COO)_2Hg =$$
$$2\,CH_2OH-[CHOH]_3-CHOH-COOHg +$$
$$CH_2OH-[CHOH]_3-CHOH-COOH + CO_2 +$$
$$CH_2OH-[CHOH]_3-CHO$$

erfolgt.

Abgesehen von dem Guerbetschen Verfahren, das bisher nur in einem vereinzelten[2]) Beispiele in der Zuckerreihe Anwendung gefunden hat, sind die drei übrigen Methoden in zahlreichen Fällen benutzt und haben teils zur Darstellung anderer Zuckerarten, teils zur Gewinnung bekannter auf neuem Wege geführt.

Nur ein einfacher Zucker ist bisher auf keine Weise zugänglich gewesen, die optisch-aktive Form des Glycerinaldehyds,

[1]) Journ. de Pharm. et Chim. 6, 27, 273, 1908.

[2]) Anm. bei der Korrektur. Die Guerbetsche Methode ist jüngst von B. Tollens und K. H. Böddener (Zeitschr. d. Ver. d. deutsch. Zuckerindustrie 60, 727, 1910) in der 5-Kohlenstoffreihe geprüft; Tollens und Böddener fanden sie hier ganz unbrauchbar und zeigten, daß die Umsetzung des Mercurisalzes überhaupt z. T. anders verläuft.

die wegen ihrer Stellung im System der Kohlenhydrate sowohl wie als einfachster mit Drehungsvermögen ausgestatteter Zucker ein besonderes Interesse beansprucht. Für die Darstellung des racemischen Glycerinaldehyds ist eine spezielle Bildungsweise[1]) aufgefunden, seine Spaltung in die aktiven Komponenten jedoch bisher noch nicht ausgeführt worden. Die Gewinnung von optisch-aktivem Glycerinaldehyd nach einem der Abbauverfahren würde zugleich die Konfiguration dieses Zuckers klarlegen.

Es stellen sich aber der praktischen Durchführung der Abbaumethoden bisher unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen, die in zwei Punkten begründet sind: einmal in der Ausbeutenfrage, zweitens in der Empfindlichkeit der niederen Zuckerarten. Hierzu gesellt sich, wie jetzt gefunden ist, noch ein dritter Umstand: die Tatsache, daß wenigstens der elektrolytische Abbau und die Oxydation mit Eisensalz und Hydroperoxyd in den niederen Reihen zum Teil einen anderen Verlauf nimmt, so daß die Produkte des typischen Abbaus in den Hintergrund treten und an ihrer statt andere Verbindungen gebildet werden. Im besonderen Falle des optisch-aktiven Glycerinaldehyds ist die Ausbeute bei der Umwandlung von l-Erythronsäure in den Drei-Kohlenstoffzucker so gering, daß eine befriedigende Lösung des Problems bisher nicht gelungen ist.[2])

Als Ausgangsmaterial kann in praxi nur die natürlich vorkommende l-Arabinose dienen. Die Überführung derselben in die l-Arabonsäure gelingt nie ganz quantitativ, so daß bei dem hohen Preise dieser Pentose (Xylose ist noch teurer) von 900 M. pro Kilogramm das Arbeiten mit größeren Mengen sehr erschwert wird.

Die erste Aufgabe für den vorliegenden Zweck und alle anderen Arbeiten in dieser Richtung war eine wohlfeile Darstellungsmethode der l-Arabonsäure. Diese ließ sich nun in höchst einfacher Weise auf die Beobachtung gründen, daß man von hydrolysiertem Kirschgummi ohne vorangegangene Isolierung von krystallisierter l-Arabinose direkt durch Oxydation zu l-Arabonsäure gelangen kann, die als Kalksalz isoliert wird

---

[1]) A. Wohl, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 31, 1796 u. 2394, 1898. — A. Wohl und C. Neuberg, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 33, 3095, 1900.

[2]) Vgl. O. Ruff, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 34, 1365, 1901. — Diss. von H. Kohn, Berlin 1902, S. 13.

und auf diesem Wege nunmehr in beliebigen Quantitäten zugänglich geworden ist. Die Ausbeute beträgt dabei ohne weiteres mindestens 700 g reinsten, mehrfach umkrystallisierten Kalksalzes aus 10 kg der geringsten Qualität käuflichen Kirschgummis; eine Verbesserung der Ausbeute ist bei der Billigkeit des Ausgangsmaterials nicht versucht worden.

Nach diesem neuen Verfahren ist der l-arabonsaure Kalk kilogrammweise dargestellt worden. Seine Umwandlung in l-Erythronsäure wurde nach der wohlausgearbeiteten Vorschrift von O. Ruff und A. Meusser[1]) vorgenommen, deren Ausbeuten angenähert erreicht wurden. Der Abbau der l-Erythronsäure selbst zum l-Glycerinaldehyd wurde auf zwei Weisen, zuerst durch Elektrolyse, dann durch Hydroperoxyd und Eisensalz versucht. Für den elektrolytischen Abbau wurde das Brucinsalz durch Barytwasser in bekannter Weise in das Bariumsalz und dieses durch genaue Umsetzung in das Kupfersalz verwandelt. Die Elektrolyse einer 8%igen Lösung von l-erythronsaurem Kupfer ergab, analog den Erfahrungen mit inaktiver Säure,[2]) eine Flüssigkeit, die Fehlingsche Lösung intensiv schon in der Kälte reduzierte, mit essigsaurem Phenylhydrazin auch Glycerosazon lieferte; in der Hauptsache waren aber saure Produkte entstanden, darunter eine Carbonylsäure, wahrscheinlich von der Struktur

$$COOH — CO — CHOH — CHOH — CH_2OH.$$

Eine Trennung des Glycerinaldehyds von diesen Produkten ist trotz vieler darauf gerichteter Versuche in befriedigender Weise nicht erreicht worden.

Ein erfolgreicher Abbau nach der Ruffschen Methode ist, abgesehen von den minimalen Ausbeuten, aus denselben Gründen nicht möglich gewesen. Auch ist hier der Übergang in Glycerinaldehyd von einer Bildung saurer Produkte begleitet. Es ist zwar schließlich gelungen, eine kleine Menge Glycerinaldehyd zu erhalten, die alle charakteristischen Reaktionen des Drei-Kohlenstoffzuckers gab. Allein der Glycerinaldehyd ist nicht in krystallisierter Form gewonnen worden, und nament-

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 34, 1368, 1901.

[2]) C. Neuberg, S. Lachmann und L. Scott, Biochem. Zeitschr. 24, 152, 1910.

lich fehlte ihm die hauptsächlich interessierende Eigenschaft, das Drehungsvermögen. Die Darstellung von optisch-aktivem Glycerinaldehyd nach den genannten beiden Abbaumethoden gelingt also nicht in ausreichender Weise. Man wird andere Wege[1]) einschlagen müssen, um zu diesem Körper zu gelangen.

Im Verlaufe der Untersuchung wurden einige neue Substanzen beobachtet, die anscheinend zu der Klasse der wenig bekannten Polyoxy-carbonylsäuren zählen. Es sind dies die Oxy-arabonsäure und die Oxy-erythronsäure. Diese beiden Säuren entstehen sowohl bei der Elektrolyse als bei der Wasserstoffsuperoxydoxydation der l-Arabonsäure bzw. der l-Erythronsäure.

Diese Carbonylsäuren sind charakterisiert durch ihre Fähigkeit, unlösliche basische Salze mit Bleiessig und Barytwasser zu liefern, ferner durch ihr Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung, durch den positiven Ausfall der Naphthoresorcinreaktion;[2]) als krystallisiertes Derivat wurde das l-oxyarabonsaure Brucin dargestellt.

Mit der reichlichen Bildung dieser Säuren, die wohl als Ketoverbindungen (s. oben) aufzufassen sind, hängen die schlechten Ausbeuten bei den Abbauverfahren zusammen; denn der zu Carbonylsäure gewordene Anteil erfährt allem Anscheine nach keine Kohlenstoffkettenverkürzung, sondern bleibt unverändert oder geht in andere Produkte, aber nicht in den nächst niedrigen Zucker über.

Experimenteller Teil.

a) Ergiebige und billige Darstellung von l-Arabonsäure.

5 kg billigstes Kirschgummi wurden 18 Stunden mit 800 g konz. Schwefelsäure und 60 l Wasser gekocht und noch warm mit Bariumcarbonat neutralisiert. Die Bariumsalze wurden abfiltriert, und die klare Lösung ohne jegliches Eindampfen auf l-Arabonsäure verarbeitet. Zu diesem Zwecke wurde die

---

[1]) Z. B. die Zerlegung der Racemform mit asymmetrischen Hydrazinen; vgl. Neuberg, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 36, 1192, 1903, und Neuberg und Federer, ebendas. 38, 868, 1905.

[2]) B. Tollens, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 41, 1788, 1908. Vgl. C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. 24, 125, 1910.

Lösung zunächst polarisiert; wie eine titrimetrische Kontrolle ergeben hat, kann das Drehungsvermögen ohne wesentlichen Fehler auf l-Arabinose bezogen werden. Der Gehalt ergab sich zu 7,6% Pentose.

Die l-Arabinoselösung wurde auf verschiedene 10-l-Stöpselflaschen verteilt, mit der berechneten Menge Brom (160 g Brom auf 150 g Arabinose) versetzt und unter häufigem Umschütteln mindestens 24 Stunden stehen gelassen. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das überschüssige Brom entfernt, und die Hauptmenge der entstandenen Bromwasserstoffsäure durch aufgeschlemmtes Bleicarbonat gefällt. Um die übliche lästige Behandlung solch großer Flüssigkeitsmengen mit Schwefelwasserstoff zu umgehen, wurde das in Lösung befindliche Blei mit Schwefelsäure genau ausgefällt, und das Filtrat dann in emaillierten Blechgefäßen oder Steingutschalen mit reinem Calciumcarbonat bis zur Neutralisation versetzt. Nach Filtration vom Calciumcarbonatüberschuß wurde die Flüssigkeit zweckmäßig im Vakuum auf ein kleines Volumen gebracht. Dieser Rückstand erstarrt nach einigen Tagen von selbst; schneller, in einigen Stunden, erfolgt die Krystallisation durch Einimpfung von etwas reinem l-arabonsaurem Kalk, den man sich leicht aus 0,5 g reiner l-Arabinose darstellen kann. Durch mehrfaches Umkrystallisieren des abgepreßten Rohproduktes aus heißem Wasser wurde er gereinigt; die Ausbeute betrug ohne weiteres 350 g. Aus der Mutterlauge krystallisierten nach längerem Stehen noch weitere nicht unerhebliche Mengen l-arabonsauren Kalkes freiwillig aus, so daß auf diesem Wege die l-Arabonsäure eine leicht zugängliche Substanz geworden ist.

b) Überführung von l-arabonsaurem Kalk in l-Erythrose und l-Erythronsäure.

Die Oxydation des l-arabonsauren Kalks wurde mit 340 g genau nach den Angaben von Ruff und Meusser (l. c.) ausgeführt. Die Reaktion vollzog sich unter starker Wärmeentwicklung. Nach 24 Stunden wurde von den ausgeschiedenen Eisensalzen abfiltriert und die Flüssigkeit bei 40° unter vermindertem Druck bis zur sirupösen Konsistenz eingeengt. Der Sirup wurde 5 bis 6mal mit absolutem Alkohol ausgezogen, bis eine in diesem unlösliche pulverige Masse zurück-

blieb, die in Wasser gelöst, mit $^1/_3$ der ursprünglichen Menge Wasserstoffsuperoxyd oxydiert wurde. Nach entsprechender Behandlung wurde hieraus eine alkoholische Zuckerlösung und ein in Alkohol unlöslicher Rückstand erhalten, der die noch unten zu besprechende Oxyarabonsäure enthielt.

Die gesamten alkoholischen Auszüge wurden im Vakuum bis zur vollständigen Entfernung des Alkoholgeruches eingedampft. Eine abgemessene Probe der zurückbleibenden, gelbgefärbten filtrierten Flüssigkeit wurde zur Feststellung des Zuckergehaltes mit Fehlingscher Lösung titriert. Die Ausbeute an Roherythrose erreichte ungefähr die von Ruff und Meußer angegebene Menge.

Die l-Erythrose wurde darauf mit der berechneten Menge Brom unter häufigem Umschütteln in einer Stöpselflasche oxydiert. Nach 48stündigem Stehen war die Reaktion beendigt. Das überschüssige Brom wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade ausgetrieben, die entstandene Bromwasserstoffsäure mit selbstbereitetem alkalifreien Bleicarbonat ausgefällt, das Blei an Schwefelwasserstoff gebunden, das Filtrat eingeengt, und samt den Waschwässern zur vollständigen Entfernung des Broms mit Silberoxyd geschüttelt. Nach Ausfällung der gelösten Metalle mit Schwefelwasserstoff wurde abfiltriert, die Lösung auf dem Wasserbade konzentriert und dann in der Wärme in bekannter Weise mit Brucin neutralisiert. Nach einigem Stehen krystallisierte das l-erythronsaure Brucin aus.

Aus dem mehrfach umkrystallisierten Brucinsalze wurde in folgender Weise das l-erythronsaure Barium hergestellt. Zu der wässerigen Lösung des Brucinsalzes wurde alkalifreies Barytwasser im Überschuß gegeben, die Ausfällung des Brucins durch Stehen im Eisschrank vervollständigt, die filtrierte und mit Chloroform ausgeschüttelte Flüssigkeit dann mit Kohlensäure behandelt, filtriert und schließlich im Vakuum eingeengt. Die restierende Lösung wurde abermals filtriert, dann in absoluten Alkohol eingetropft und die Abscheidung des Salzes durch Zusatz von etwas Äther vervollständigt. Durch die verschiedenen Prozeduren schrumpft die Quantität so weit zusammen, daß aus 340 g l-arabonsaurem Kalk nur 10 g (!) reines l-erythronsaures Barium erhalten wurden.

Zur Analyse wurde das Bariumsalz nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt.

0,1208 g Substanz: 0,0641 g $BaSO_4$ (= 0,0377 g Ba).

$(C_4H_7O_5)_2Ba + 2H_2O$: Ber.: Ba = 30,92%; gef.: Ba = 31,21%.

Das l-erythronsaure Barium enthält ebenso wie das von A. Herzfeld und Börnstein[1]) sowie O. Ruff[2]) untersuchte Salz des optischen Antipoden 2 Mol. Krystallwasser.

c) Elektrolytischer Abbau von l-Erythronsäure.

17,75 g l-erythronsaures Barium wurden in 250 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 9,99 g krystallisiertem Kupfersulfat versetzt. Beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade setzt sich das Bariumsulfat ab, und die filtrierte Lösung diente nach Konzentration auf 200 ccm direkt zur Elektrolyse. Dieselbe wurde in 3 Portionen in einer geräumigen Platinschale ausgeführt, die mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden war. Die Anode bestand aus einem in die Platinschale eintauchenden kreisförmigen Platinblech, das durch einen Stiel mit dem positiven Pol in Verbindung stand. Der Strom, der durch den Inhalt der Platinschale floß, war Gleichstrom von 220 Volt nach Abschwächung durch eine 16kerzige Glühlampe. Die Elektrolysen wurden etwa $7^1/_2$ Stunden fortgesetzt, wobei sich die Hauptmenge des Kupfers abschied. Der in Lösung befindliche Rest von Kupfer wurde mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, und die Flüssigkeit dann im Vakuum eingeengt. Zur Entfernung der noch vorhandenen sauren Produkte wurde der Rückstand mit gefälltem Bariumcarbonat geschüttelt und nach 12stündigem Stehen abfiltriert. Die eingeengte Lösung wurde in absoluten Alkohol eingetropft, die alkoholische Lösung verdunstet und abermals mit Alkohol gefällt. Beim Verdampfen der alkoholischen Mutterlauge hinterblieb ein Sirup, der Fehlingsche Lösung schon in der Kälte reduzierte, aber nicht frei von Barium war, saure Reaktion besaß und als einziges krystallisiertes Derivat kleine Mengen gewöhnlichen Glycerosazons ergab. Die Ausbeute selbst an unreinem Produkt

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 18, 3353, 1885.

[2]) Ebenda, 32, 3672, 1899.

war so spärlich, daß von einer Darstellung des l-Glycerinaldehyds auf diesem Wege keine Rede sein kann.

Der intensive Ausfall der Naphthoresorcinprobe in der elektrolysierten Erythronsäurelösung, deren Fällbarkeit mit Barytwasser und Bleiessig lehrten, daß hier eine relativ reichliche Menge von Oxyerythronsäure entstanden war, wie das auch bei der Wasserstoffsuperoxydoxydation (siehe diese) der Fall ist.

d) Abbau von l-Erythronsäure mit Hydroperoxyd und Ferrisubacetat.

Die verschiedenen Oxydationsversuche wurden stets in folgender Art ausgeführt. Das l-erythronsaure Barium[1]) wurde in der 5fachen Menge Wasser gelöst und unter Zugabe von $^1/_5$ Volumen basischer Eisenacetatlösung mit so viel Hydroperoxydlösung versetzt, daß auf 1 Mol. der im Bariumsalz enthaltenen Säure 1,5 Atome Sauerstoff kamen. Unter gelinder Wärmeentwicklung vollzog sich die Einwirkung und war bei gewöhnlicher Temperatur nach Ablauf von 12 Stunden beendigt (Verschwinden der Wasserstoffsuperoxydreaktionen). Die Lösung wurde von den ausgefallenen Salzen abfiltriert und im Vakuum bis zum Sirup konzentriert; die übergehende Flüssigkeit enthielt kleine, aber deutlich nachweisbare Mengen von Formaldehyd. Der sirupöse Rückstand wurde wiederholt mit absolutem Alkohol ausgeknetet, bis eine in diesem unlösliche, pulvrige Masse zurückblieb. Diese wurde wieder in Wasser gelöst und mit der Hälfte der zuvor angewendeten Menge Hydroperoxyd und Eisensalz oxydiert und entsprechend weiterbehandelt. (In dem in Alkohol unlöslichen Rückstande befand sich u. a. die Oxyerythronsäure.) Nach vorsichtigem Verdunsten des Alkoholauszuges, Aufnahme des Rückstandes in absolutem Alkohol und mehrfacher Wiederholung der Extraktion mit Alkohol enthielten die Alkoholauszüge noch immer Bariumsalze, deren Entfernung nur unter Verlusten an reduzierender Substanz durch Ausfällen mit Äther gelang.

Die alkoholisch-ätherische Zuckerlösung wurde im Vakuum konzentriert und die zurückbleibende Flüssigkeit über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd im Vakuumexsiccator bei Zimmer-

[1]) Über die Darstellung desselben siehe S. 8.

temperatur getrocknet. Dieses geschah in gewogener Schale bis zur Gewichtskonstanz. Es blieb dann ein hellgelber, schwach bitter schmeckender Sirup zurück. Die Ausbeute betrug bei einem Versuch, zu dem 340 g l-arabonsaures Calcium in Arbeit genommen waren, 0,468 g. Diese wurden genau in 10 ccm Wasser gelöst und zur Polarisation verwendet. Die Ablenkung im 2-dcm-Rohr war jedoch so gering, daß ein sicheres Drehungsvermögen nicht zu erkennen war.

Als Glycerinaldehyd wurde die Substanz durch folgende Reaktionen charakterisiert:

Sie reduzierte bereits intensiv in der Kälte Fehlingsche Lösung.

Die Orcinprobe fiel positiv aus (Streifen im Rot).

Bei der Behandlung mit Phloroglucin und Salzsäure entstand zunächst eine weiße flockige Fällung, die dann in ein schmutziges Braun überging. Der Amylalkoholauszug zeigte jetzt nur eine Allgemeinabsorption vom Grün an.

Diese Reaktionen stimmen also mit denen überein, die für die Racemform des Glycerinaldehyds bekannt sind. Ferner wurde festgestellt, daß sich mit Methylphenylhydrazin und Diphenylhydrazin in alkoholischer Lösung Hydrazone darstellen lassen, doch reichte ihre Menge zur Untersuchung nicht aus. — Die nach dem Ausziehen mit Alkohol hinterbleibenden Salze schließen eine Carbonylsäure ein; ihr Auftreten im Verein mit der Bildung von Formaldehyd und der geringen Ausbeute an Drei-Kohlenstoffzucker zeigen, daß auch die Reaktion zwischen l-Erythronsäure und Wasserstoffsuperoxyd einen recht komplexen Charakter trägt.

e) l-Oxyarabonsäure.

Der pulvrige Rückstand, der nach der Extraktion der l-Erythrose mit Alkohol zurückbleibt, wurde in Wasser gelöst und filtriert. Die erhaltene hellgelbe Flüssigkeit wurde mit Bleiessig genau ausgefällt. Der gut ausgewaschene Bleiniederschlag wurde in Wasser suspendiert und das Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach der Filtration vom Schwefelblei und nach Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes durch Abdampfen auf dem Wasserbade wurde die Flüssigkeit unter Erwärmen mit Brucin neutralisiert, das überschüssige

Brucin der Lösung durch Chloroform entzogen, filtriert und das Filtrat auf ein kleines Volumen gebracht. Nach einigem Stehen krystallisierte der Rückstand; er wurde durch Absaugen auf einer Nutsche von dem anhaftenden Sirup befreit und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Das erhaltene Brucinsalz wurde zweimal aus heißem Wasser auskrystallisiert. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1062 g Substanz: 0,2260 g CO_2, 0,0631 g H_2O,
0,1210 g Substanz: 5,2 ccm N (21°, 762 mm):
$(C_5H_8O_6)C_{23}H_{26}N_2O_4 + H_2O$:

Ber.: C 58,43, H 6,08, N 4,87, H_2O 3,13;
gef.: C 57,77, H 6,46, N 4,88, H_2O 3,49.

Nimmt man die Zersetzung des basischen Bleisalzes der Oxyarabonsäure durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Carbonaten der Erdalkalien vor, so enthält die vom Schwefelblei und Erdalkalicarbonat abfiltrierte Lösung das entsprechende wasserlösliche normale Salz. Durch Konzentration der Flüssigkeit im Vakuum und Fällung mit Alkohol kann man auf diese Weise das Barium- und Calciumsalz in fester Form als lockere, schwach gelbstichige Pulver gewinnen; allein dieselben sind bei dieser Art der Darstellung (ohne den Umweg über die krystallisierte Brucinverbindung) nicht ganz rein, offenbar zum Teil verunreinigt durch kleine Mengen andersartiger Oxydationsprodukte.

So ergab ein in dieser Weise hergestelltes Calciumsalz die folgenden Zahlen:

Analyse:

0,1501 g Substanz: 0,1440 g CO_2, 0,0628 g H_2O,
$Ca(C_5H_7O_6)_2 + 2H_2O$:

Ber.: C 29,85, H 4,47, Ca 9,95, H_2O 8,95;
gef.: C 26,18, H 4,68, Ca 9,94, H_2O 9,26.

Die Verunreinigung des Kalksalzes, die sich in den Werten für Kohlenstoff offenbart, besteht zum Teil auch aus Eisen, das dem ursprünglich zugesetzten Ferrisubacetat entstammt und nur schwer zu entfernen ist; denn es wandert zunächst mit in die Bleiessigfällung hinein, wird bei deren Zerlegung durch Schwefelwasserstoff wieder frei und geht trotz der Behandlung mit Calciumcarbonat in Lösung, da die Gegenwart von Poly-

hydroxylkörpern (Oxyarabonsäure) die Entstehung von Doppelsalzen oder Komplexverbindungen begünstigt.

Gleich allen bekannten Carbonylsäuren der Kohlenhydratreihe ist die l-Oxyarabonsäure überaus empfindlich; dieses äußert sich auch darin, daß die löslichen Salze beim Aufbewahren zum Teil unlöslich werden, d. h. auch in heißem Wasser unlösliche, dunkelgefärbte Abscheidungen hinterlassen, die zum Teil direkt huminähnlich aussehen. Wegen dieser Zersetzlichkeit ist bisher eine Darstellung der freien Säure in krystallisiertem Zustande nicht geglückt. Die Lösung zeigte folgende Reaktionen:

Fehlingsche Mischung wird bereits in der Kälte deutlich reduziert; sehr stark in der Hitze.

Beim Erwärmen mit ammoniakalisch-alkalischer Silberlösung erfolgt starke Schwärzung, zum Teil unter Spiegelbildung.

Mit überschüssigem Barytwasser entsteht ein feinflockiger gelber Niederschlag, der sich beim gelinden Erwärmen zusammenballt und Orangefärbung annimmt; er besteht aus einem basischen Bariumsalz, das auch auf Zusatz von Bariumchlorid und Ammoniak ausfällt.

Mit einer Lösung von normalem Bleiacetat tritt nur eine Trübung ein, dagegen erfolgt mit Bleiessig eine Fällung; diese löst sich z. T. in einem Überschuß von Bleiessig, und Ammoniak fällt daraus wieder eine basische Bleiverbindung.

Mit Naphthoresorcin und Salzsäure gibt die Oxyarabonsäure gleich allen darauf untersuchten Oxycarbonylsäuren ein Kondensationsprodukt, das sich in Äther mit tiefblau-violetter Farbe löst. Die spektroskopische Untersuchung zeigte — wie bei d-Glucuronsäure — ein starkes Band in Gelbgrün.

Mit Orcin und Salzsäure entsteht bemerkenswerterweise ein Farbstoff, der in Amylalkohol mit smaragdgrüner Nuance übergeht und einen Absorptionsstreifen im Rot zeigt.

Bei Anstellung der Phloroglucinprobe tritt lediglich eine Braunfärbung ein; der amylalkoholische Auszug ist mißfarben und weist kein charakteristisches Absorptionsband, sondern nur eine allgemeine Verdunkelung vom Grünblau auf.

Die Oxyarabonsäure, $C_5H_8O_6$, zeigt in ihrem Verhalten manche Ähnlichkeit einerseits mit der d-Glucuronsäure, $C_6H_{10}O_7$,

anderseits mit der d, l-Oxyerythronsäure[1]), $C_4H_6O_5$, zwischen denen sie in der Mitte steht.

f) l-Oxyerythronsäure.

In ganz analoger Weise entsteht bei der Oxydation der l-Erythronsäure mit Hydroperoxyd und Eisensalz eine Oxyerythronsäure, welche in dem in Alkohol unlöslichen Rückstande vorhanden ist. Die Säure gibt fast die gleichen Reaktionen wie die homologe l-Oxyarabonsäure, insbesondere eine sehr intensive Naphthoresorcinprobe.

---

[1]) C. Neuberg und L. Scott, Biochem. Zeitschr. 24, 166, 1910.

II. Über die α-Naphthylisocyanatverbindungen einiger physiologisch wichtiger Substanzen.

Das α-Naphthylisocyanat hat sich in vielen Fällen als ein recht brauchbares Reagens zur Abscheidung amidierter und hydroxylierter Substanzen erwiesen. Die durch ihre Schwerlöslichkeit ausgezeichneten Verbindungen mit Aminosäuren,[1]) die α-Naphthylhydantoinsäuren, können durch Schütteln der Komponenten bei Gegenwart von Alkali in wässeriger Lösung gewonnen werden. Die Verbindungen mit Alkoholen[2]) bzw. mit Phenolen, die α-Naphthylurethane, müssen dagegen unter Ausschluß von Wasser dargestellt werden.

Schwer lösliche Verbindungen von Alkoholen, Phenolen u. dgl. besitzen bei der weiten Verbreitung dieser Substanzen in der Natur ein analytisches Interesse. Die Kuppelung mit α-Naphthylisocyanat bietet den Vorzug, daß dieser Körper durch sein großes Molekulargewicht die Menge der auszuscheidenden Substanz vergrößert; hinzu kommt bei den α-Naphthylisocyanatverbindungen ein vielfach gutes Krystallisationsvermögen und voluminöse Form, Eigenschaften, welche die Abscheidung selbst kleiner Mengen gestatten.

Das α-Naphthylisocyanat tritt mit Alkoholen und Phenolen in der Weise in Reaktion, daß durch einfache Addition α-Naphthylurethane gebildet werden:

$$C_{10}H_7.N.CO + HO.R = C_{10}H_7.NH.COO.R.$$

Bei Polyhydroxylkörpern vollzieht sich ein mehrmaliger Eintritt von α-Naphthylisocyanat unter Bildung von Polyurethanen.

Die Vereinigung der Komponenten geht bei mehr oder minder starkem Erwärmen vor sich, am einfachsten bei Aus-

---

[1]) C. Neuberg und A. Manasse, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 38, 2359, 1905 und C. Neuberg und E. Rosenberg, Biochem. Zeitschr. 5, 456, 1907.

[2]) C. Neuberg und E. Kansky, Biochem. Zeitschr. 20, 445, 1909.

schluß eines Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels. Wegen der zersetzenden Wirkung des Wassers auf α-Naphthylisocyanat selbst, namentlich in der Wärme, ist für völlige Trockenheit zu sorgen. Der hohe Siedepunkt des α-Naphthylisocyanats gestattet das Arbeiten in offenen Gefäßen, nach Bedarf mit Aufsatz eines kurzen Steigerohres.

Bei den im folgenden beschriebenen Beispielen ist die Reaktionsfähigkeit eine ungleiche. Meist genügt Erwärmung bis zum beginnenden Sieden, worauf die Aneinanderlagerung sich unter Wärmeentwicklung vollzieht; dabei scheidet sich das Urethan oft direkt krystallinisch ab, manchmal fällt es nach der Abkühlung und nach kurzem Stehen in fester Form aus. Bei einigen Benzolderivaten jedoch ist eintägiges Stehen hierzu notwendig. Reiben mit einem Glasstabe wirkt in diesen Fällen förderlich. Bei empfindlichen Verbindungen darf die Erwärmung nur mit Vorsicht vorgenommen werden, da die Selbsterhitzung sonst bis zur völligen Verkohlung fortschreiten kann, z. B. beim Furfuralkohol. Wenn die Alkohole oder Phenole fest sind, so werden sie entweder vorher geschmolzen oder mit dem α-Naphthylisocyanat gelinde erwärmt, wobei sie sich lösen. Zur Reinigung werden die zunächst meist als harte Massen abgeschiedenen Urethane, am besten aus organischen Solvenzien, umkrystallisiert, wobei in der Regel etwas Dinaphthylharnstoff zurückbleibt, der einer Zersetzung des α-Naphthylisocyanats entstammt.

Zu bemerken ist noch, daß man bei der Bestimmung der Schmelzpunkte nicht zu langsam erhitzen darf, weil sonst — ähnlich wie bei Hydrazonen und Osazonen — eine langsame Zersetzung erfolgt. Eine solche tritt in geringem Umfange allem Anscheine nach auch bei längerer Aufbewahrung der α-Naphthylurethane ein; es zeigt sich dieses an einem Herabgehen der Schmelzpunkte sowie an dem Auftreten eines Geruches nach den Spaltungsprodukten.

Im folgenden werden die α-Naphthylurethane von einigen mehrwertigen aliphatischen Hydroxylverbindungen, von Phenolen, aromatischen und cyclischen Alkoholen beschrieben werden; auch zur Isolierung von Aminoaldehyden, wie Aminoacetaldehyd und d-Glucosamin, ist das α-Naphthylisocyanat geeignet.

Experimenteller Teil.

Glycerin-tri-α-naphthylurethan.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_7.NH.COO.H_2C \\ | \\ C_{10}H_7.NH.COO.HC \\ | \\ C_{10}H_7.NH.COO.H_2C \end{array}$$

1 g zuvor sorgfältig entwässertes Glycerin wurde mit 5,1 g α-Naphthylisocyanat einen Augenblick über freier Flamme erhitzt. Unter heftiger Reaktion vollzieht sich die Vereinigung, und nach kurzer Zeit entsteht ein harter Kuchen. Der Körper wurde aus heißem Pyridin umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Er ist schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und bildet gut ausgebildete lange Nadeln.

Er stellt ein charakteristisches Derivat des Glycerins dar.

Das Urethan beginnt bei 264° sich gelb zu färben und schmilzt bei 279 bis 280°..

Ausbeute 3,5 g.

Analyse:

0,1858 g Substanz: 12,0 ccm N (14°, 756 mm).

$C_{36}H_{29}O_6N_3$: Ber.: 8,53%; gef.: 8,09%.

Glycerinsäure-di-α-naphthylurethan.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_7.NH.COO.H_2C \\ | \\ C_{10}H_7.NH.COO.HC \\ | \\ COOH \end{array}$$

1,1 g Glycerinsäure wurden mit 3,4 g α-Naphthylisocyanat versetzt. Beim Erwärmen erfolgt homogene Mischung, und nach kurzem Stehen scheidet sich eine harte krystallinische Masse aus. Diese wurde aus heißem Chloroform umkrystallisiert, aus dem sie sich in nicht besonders gut ausgebildeten Prismen abschied. Die Verbindung bräunt sich bei 285° und schmilzt bei 289 bis 290°.

0,1770 g Substanz: 10,7 ccm N (15°, 742 mm).

$C_{25}H_{20}O_6N_2$: Ber.: 6,30%; gef.: 6,87%.

Phenyl-α-naphthylurethan.

$$C_{10}H_7.NH.COO.C_6H_5$$

1,10 g Phenol wurden mit 1,7 g α-Naphthylisocyanat in einem vollkommen trockenen Reagensglase übergossen. Das

Phenol löst sich bei gelindem Erwärmen über der Flamme. Nach 12stündigem Stehen war das Urethan in Form von langgestreckten Spießen auskrystallisiert.

Es wurde in ziemlich viel kochendem Ligroin gelöst und von dem bei der Reaktion entstandenen Dinaphthylharnstoff abfiltriert. Das auskrystallisierte Urethan wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Schmelzp. 136 bis 137° nach vorherigem Erweichen bei 133°.

0,1100 g Substanz: 5,2 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{17}H_{12}O_2N$: Ber.: 5,32%; gef.: 5,41%.

o-Kresol-α-naphthylurethan.

$C_{10}H_7.NH.COO.C_6H_4(CH_3)$

1,2 g o-Kresol wurden mit 1,7 g α-Naphthylisocyanat bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die Vereinigung vollzog sich unter starker Wärmeentwicklung. Das Reaktionsprodukt fiel nach 12stündigem Stehen aus und krystallisierte aus absolutem Alkohol in gut ausgebildeten Spießen. Die Substanz schmilzt nicht ganz scharf bei 145°.

Ausbeute 1,4 g.

0,1330 g Substanz: 5,8 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{18}H_{15}NO_2$: Ber.: 5,05%; gef.: 5,10%.

m-Kresol-α-naphthylurethan.

$C_{10}H_7.NH.COO.C_6H_4(CH_3)$

Aus 1,2 g m-Kresol und 1,7 g α-Naphthylisocyanat analog der o-Verbindung; krystallisiert aus Alkohol in spießigen Formen.

Schmelzp. 135 bis 136°.

Ausbeute 1,3 g.

0,1946 g Substanz: 9,1 ccm N (17°, 766 mm).

$C_{18}H_{15}NO_2$: Ber.: 5,05%; gef.: 5,44%.

p-Kresol-α-naphthylurethan.

$C_{10}H_7.NH.COO.C_6H_4(CH_3)$

1,2 g p-Kresol und 1,7 g α-Naphthylisocyanat werden ganz kurze Zeit erhitzt. Alsbald krystallisiert die Verbindung in tafelförmigen Blättchen aus; sie wird zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Ausbeute 1,3 g.

Die Substanz erweicht bei 120°, schmilzt bei 150 bis 151°.

0,1488 g Substanz: 6,3 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{18}H_{15}NO_2$: Ber.: 5,05%; gef.: 4,88%.

Carvacrol-α-naphthylurethan.

$C_{10}H_7.NH.COO.C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)$

Aus 1,8 g Carvacrol und 1,7 g α-Naphthylisocyanat. Das Urethan wurde durch Filtration der heißen Acetonlösung vom Dinaphthylharnstoff getrennt; es krystallisierte in feinen, biegsamen Nadeln aus.

Schmelzp. 287 bis 288°.

Ausbeute 1,5 g.

0,1560 g Substanz: 6,4 ccm N (15°, 766 mm).

$C_{21}H_{21}NO_2$: Ber.: 4,38%; gef.: 4,82%.

Saligenin-α-naphthylurethan.

$C_{10}H_7.NH.COO.C_6H_4.CH_2.OOC.NH.C_{10}H_7$

1,3 g Saligenin und 3,4 g α-Naphthylisocyanat. Die Reaktion vollzog sich nach kurzem Erwärmen. Das Urethan wurde aus kochendem Aceton zweimal umkrystallisiert und bestand aus zu knolligen Gebilden vereinigten Krystallen.

Die Substanz schwärzt sich bei 281° und schmilzt unter Gasentwicklung bei 283°.

Ausbeute 2,6 g.

0,1704 g Substanz: 9,6 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{29}H_{22}N_2O_4$: Ber.: 6,06%; gef.: 6,41%.

Zimmtalkohol-α-naphthylurethan.

$C_{10}H_7.NH.COO.CH_2.CH{:}CH.C_6H_5$

Aus 1,4 g Zimmtalkohol und 1,7 g α-Naphthylisocyanat. Aus der siedenden Ligroinlösung krystallisierte die Verbindung in zu großen Haufen vereinigten prismatischen Nadeln aus.

Schmelzp. 119 bis 120°.

Ausbeute 2,8 g.

0,1350 g Substanz: 5,5 ccm N (17°, 734 mm).

$C_{20}H_{17}NO_2$: Ber.: 4,62%; gef.: 4,54%.

Menthol-α-naphthylurethan.

$C_{10}H_7.NH.COO.C_{10}H_{19}$

1,7 g gew. Menthol wurden mit 1,7 g α-Naphthylisocyanat gelinde erwärmt. Das in kurzer Zeit in fester Form ausfallende Urethan wurde aus heißem Ligroin umkrystallisiert und zeigte lange, spießförmige Krystalle.

Die Substanz sintert bei 124° und schmilzt bei 128°.

Ausbeute 2 g.

0,1644 g Substanz: 0,4750 g CO_2, 0,1294 g H_2O.

0,1366 g Substanz: 5,1 ccm N (bei 17° 742 mm).

$C_{21}H_{27}NO_2$: Ber.: C 7,75, H 8,30, N 4,30;
gef.: C 7,88, H 8,80, N 5,40.

l-Borneol-α-naphthylurethan.

$C_{10}H_7.NH.COO.C_{10}H_{17}$

Aus 1,6 g l-Borneol und 1,7 g α-Naphthylisocyanat. Krystallisiert aus siedendem Ligroin in schön ausgebildeten Prismen aus.

Schmelzp. 132°.

Ausbeute 2 g.

0,2218 g Substanz: 9,3 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{21}H_{25}NO_2$: Ber.: 4,33%; gef.: 4,89%.

Iso-borneol-α-naphthylurethan.

$C_{10}H_7.NH.COO.C_{10}H_{17}$

Entsteht fast momentan aus 1,6 g Isoborneol und 1,7 g α-Naphthylisocyanat. Das Urethan wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildete langgestreckte, schön ausgebildete Prismen.

Schmelzp. 129°.

Die Ausbeute betrug 2,7 g.

0,1520 g Substanz: 6,0 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{21}H_{25}NO_2$: Ber.: 4,33%; gef.: 4,42%.

α-T-α-n Terpineol-α-naphthylurethan.

$C_{10}H_7.NH.COO.C_{10}H_{17}$

Aus 1,6 g Terpineol (von Schimmel & Co., F. 35°) und 1,7 g α-Naphthylisocyanat. Nach kurzem Erwärmen erstarrt die Masse. Das Urethan wird aus heißem Aceton umkrystallisiert und bildet

feine Nädelchen. Die Substanz erweicht bei 148° und schmilzt bei 151 bis 152°, doch darf nicht zu langsam erhitzt werden.

Ausbeute 1,5 g.

0,1040 g Substanz: 4,0 ccm N (14°, 740 mm).

$C_{21}H_{26}NO_2$: Ber.: 4,33%; gef.: 4,52%.

Cyclohexanol-α-naphthylurethan.

$C_{10}H_7.NH.COO.C_6H_{11}$

1,0 g Cyclohexanol wurde mit 1,7 g α-Naphthylisocyanat gelinde erwärmt, worauf in kurzem die ganze Masse erstarrte. Das Reaktionsprodukt wurde wiederholt aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert, woraus es in großen, gut ausgebildeten prismatischen Nadeln ausfällt. Die Substanz sintert bei 135°, schmilzt bei 139 bis 140°.

Ausbeute 2,3 g.

0,1294 g Substanz: 5,3 ccm N (14°, 768 mm).

$C_{17}H_{19}NO_2$: Ber.: 5,20%; gef.: 5,19%.

Das Urethan ist ein besonders schönes Derivat des Cyclohexanols.

Furfuralkohol-α-naphthylurethan.

$C_{10}H_7.NH.COO.CH_2.C_4H_3O$

1,0 g Furfuralkohol wurde mit 1,7 g α-Naphthylisocyanat versetzt und einen Augenblick auf freier Flamme angewärmt.[1])

Nach kurzer Zeit erfolgt Krystallisation durch die ganze Masse. Die Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisiert, aus dem sie in prismatische Nadeln ausfällt. Die Substanz sintert bei 130° und schmilzt bei mäßig schnellem Erhitzen bei 133°.

Ausbeute 2 g.

0,1366 g Substanz: 6,4 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{16}H_{13}NO_2$: Ber.: 5,24; gef.: 5,41.

Cholesterin-α-naphthylurethan.

$C_{10}H_7.NH.COO.C_{26}H_{43}$

3,9 g Cholesterin wurden mit 1,7 g α-Naphthylisocyanat übergossen und kurze Zeit auf freier Flamme erhitzt. Zunächst erfolgt klare Lösung; dann erstarrt die Masse zu einem harten Firnis. Nimmt man diesen in Äther auf und filtriert ihn von einigen Verunreinigungen ab, so krystallisiert aus der konzen-

[1]) Bei stärkerem Erhitzen tritt totale Verkohlung ein.

trierten Ätherlösung das Urethan in gut ausgebildeten, tafelförmigen Gebilden aus. Die Verbindung gibt die Cholesterinreaktionen von E. Salkowski und Liebermann nach kurzem Stehen.

Schmelzp. 175 bis 176°, vorheriges Erweichen bei 172°.

Ausbeute 3,8 g.

0,1733 g Substanz: 4,2 ccm N (14°, 764 mm).

0,1626 g Substanz: 0,4880 g CO_2, 0,1409 g H_2O.

$C_{37}H_{51}NO_2$: Ber.: C 82,19, H 9,42, N 2,58;
gef.: C 81,85, H 9,69, N 2,85.

d-Glucosamin-α-naphthylurethan.

$CH_2OH.[CHOH]_3.CH.CHO$
|
NH
|
CO
|
$NH.C_{10}H_7$

2,25 g salzsaures d-Glucosamin wurden in 40 ccm Wasser gelöst mit 10 ccm Normal-Natronlauge und mit 1,7 g α-Naphthylisocyanat unter starkem Schütteln versetzt. Nach einiger Zeit entstand eine voluminöse Masse, die auf einer Nutsche abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Das Urethan wurde mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert und schied sich in zu Drusen vereinigten Prismen aus. In alkoholischer Lösung reduziert die Verbindung Fehlingsche Mischung direkt; sie enthält demnach noch die freie Aldehydgruppe. Die Substanz entspricht dem von H. Steudel[1]) erhaltenen Anlagerungsprodukte von Phenylcyanat an Glucosamin.

Schmelzp. 234 bis 236°.

Ausbeute 2,5 g.

0,1044 g Substanz: 7,2 ccm (21°, 762 mm).

$C_{17}H_{21}N_2O_6$: Ber.: 8,04; gef.: 7,83.

Aminoacetaldehyd-α-naphthylurethan.

$NH—CH_2.CHO$
|
CO
|
$NH.C_{10}H_7$

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 223, 1901; 34, 371, 1902.

Aus Aminoacetal wurde durch kalte konzentrierte Salzsäure Aminoaldehydchlorhydrat nach den Angaben von E. Fischer[1]) dargestellt.

0,9 g sirupöser salzsaurer Aminoacetaldehyd wurde unter Kühlung mit 10 ccm n-Natronlauge und 1,7 g α-Naphthylisocyanat behandelt. Das entstandene Aminoacetaldehyd-α-naphthylurethan wurde abfiltriert und aus Pyridin umkrystallisiert; es fiel in Form von amorphen Körnchen aus.

Die Aminoacetaldehyd-naphthylisocyanatverbindung gibt beim Erwärmen mit starker Salzsäure, in der sie sich löst, Reduktion von Fehlingscher Mischung.

0,1020 g Substanz: 10,2 ccm N [bei 14° 765 mm].

$C_{13}H_{12}N_2O_2$: Ber.: 12,28; gef.: 11,77.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 26, 92, 1893.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1908/09 in der chemischen Abteilung des pathologischen Instituts der Universität zu Berlin begonnen und am Schlusse des Wintersemesters 1909/10 in der chemischen Abteilung des tierphysiologischen Instituts der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin beendet.

An dieser Stelle gestatte ich mir, meinen verehrten Lehrern aufrichtigen Dank auszusprechen.

Zu ganz besonderem Danke bin ich Herrn Prof. Dr. Carl Neuberg für die mir gewährte Anregung und freundliche Unterstützung bei der Ausführung der vorstehenden Arbeit verpflichtet.

Berlin, im April 1910.

Lebenslauf.

Am 17. Oktober 1876 wurde ich, Else Hirschberg, jüdischer Religion, in Berlin als Tochter des Bankiers Eduard Hirschberg geboren. Ich besuchte zuerst die Zimmersche Privatschule, dann die Charlottenschule, die ich 1893 mit dem Abgangszeugnis verließ.

Ende des Jahres 1902 begann ich mich durch Privatunterricht zum Abiturientenexamen vorzubereiten, das ich im Sommer 1905 am Sophien-Realgymnasium zu Berlin bestand.

Um mich dem Studium der Chemie zu widmen, besuchte ich vom Oktober 1905 ab die hiesige Friedrich-Wilhelms-Universität. Im März 1908 bestand ich das Verbandsexamen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren: Blasius, Claisen, Drude, E. Fischer, Gabriel, Liebermann, Markwald, Nernst, Neuberg, Riehl, Salkowski, Stock, Spiegel, Wölfflin, Wichelhaus.